

SPRACOVANIE SILUMÍNU SO ZVÝŠENÝM OBSAHOM ŽELEZA

M. POKUSOVÁ¹, S. MIHÁL², M. MURGAŠ³

ABSTRACT: The paper presents the results of the research focused on processing of the model aluminium Al-Si alloy, having the increased iron content of 1.75 wt.%. The physical-metallurgical method was developed to eliminate the undesirable effect of the phase containing the iron Al_3FeSi on the mechanical properties of the castings' material using the modification by sodium and tellurium.

KEY WORDS: foundry Al-Si alloy, iron content, metallurgical processing, sodium, tellurium

1 ÚVOD

Metalurgia hliníkových zliatin je v súčasnosti v štádiu, keď pri výrobe odliatkov tvorí veľký podiel vsádzky vratný materiál, ktorý sa do primárnej výroby odliatkov vracia z opravárenských firiem a zo separovaného zberu v podobe zlomkoviny. Táto vnáša do taveniny veľké množstvo nekovových vtrúsenín a nežiaduce prímesové kovy, najmä železo, čím sa podstatne zhoršujú mechanické vlastnosti materiálu odliatkov. Opakovaným pretavovaním sa obsah nečistôt a sprievodných prvkov postupne zvyšuje a spracovanie vratného materiálu spôsobuje čoraz väčšie ťažkosti. Zvlášť negatívne to pociťuje automobilový priemysel, ktorý je najväčším spotrebiteľom odliatkov a preto aj produkuje najviac odpadov zlievarenských zliatin. Trvale rastúce požiadavky na kvalitu odliatkov sú konfrontované s potrebou spracovať popri čistých vsádzkových surovinách aspoň časť vlastných odpadov.

Literatúra sa zhoduje v názore, že ku degradácii šrotového silumínu podobne ako aj iných hliníkových zliatin dochádza najmä dôsledkom prítomnosti železa a tvorby povrchových vrstiev obsahujúcich $Al(OH)_3$. Samozrejme okrem uvedených dominujúcich príčin sa uplatňujú aj ďalšie menej významné. V priemyselnej praxi sa na eliminovanie prítomnosti Fe dobre osvedčilo mikrolegovanie sírou kombinované s rafinačným a modifikačným účinkom solí, pričom galvanické vylučovanie síry a modifikačných prvkov podľa [1, 2] zaistovalo kontinuálne pracujúce zariadenie. Napriek tomu, že práce s mikrolegovaním sírou a vyriešenie otázky spôsobu vnesenia síry do taveniny elektrochemickou cestou vznikli koncom 70-tych rokov minulého storočia podobné postupy sa stále využívajú v praxi. Sporadicky sa objavujú v literatúre informácie o zariadeniach pre spracovanie šrotových zliatin v dávkach s modifikovaním galvanicky vylučovanou sírou. Z prác Mondolfa [3], ale aj iných autorov [4] je známe, že modifikačný vplyv na morfológiu β -fázy Al_3FeSi alebo jej vlastnosti voči matici vykazujú okrem prechodových kovov aj prvky ako siera, telúr a selén, ale aj Li, Na a Sr.

Prednosťou síry a telúru je, že sú lacné a tieto prvky vstupujú prakticky iba do β -fázy, a iba vo veľmi malom množstve do hlavných zložiek silumínu. Sodík a stroncium sú štandardne používané modifikátory silumínov a prisudzuje sa im ako povrchovo aktívnym látkam aj modifikačný alebo očkovací vplyv na fázu Al_3FeSi . Cieľom tohto príspevku je prezentovanie prvých informácií z experimentov vyhladávacieho charakteru o možnostiach spracovania silumínu, zámerne kontaminovaného železom do obsahu 1,75 hm.% aplikáciou telúru, sodíka a solí s rafinačným a modifikačným účinkom.

¹ doc. Ing. Marcela Pokusová, Ph.D. – PSTU, MtF, Ústav výrobných technológií, Katedra zlievarenstva, Tmava

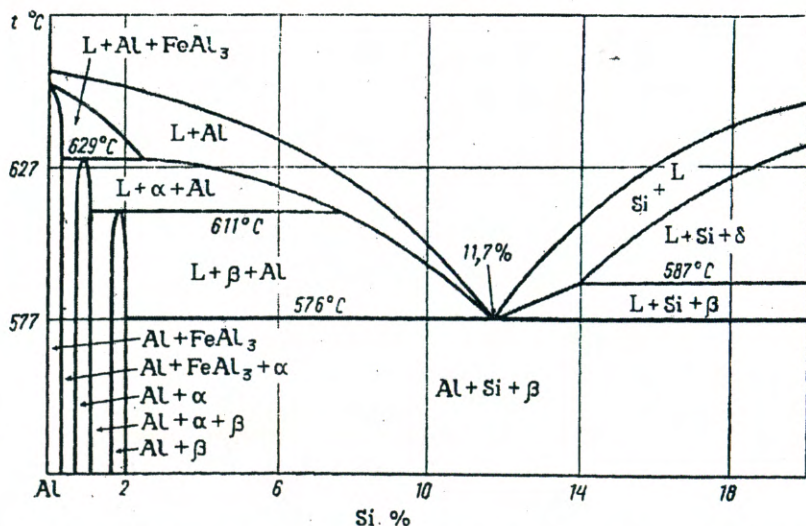
² Ing. Stanislav Mihál – PSTU, MtF, Ústav výrobných technológií, Katedra zlievarenstva, Tmava

³ Prof. Ing. Marián Murgaš, CSc. – STU, MtF, Ústav výrobných technológií, Katedra zlievarenstva, Tmava

2 ELIMINOVANIE VPLYVU ŽELEZA V SILUMÍNOCH

Vratné materiály popri nekovových vtrúseninách vnášajú do vsádzky aj nežiadúce kovové prvky s nižšou afinitou ku kyslíku ako má základná zložka - hliník. Opakovaným pretavovaním sa ich obsah stále zvyšuje až dôjde ku citeľným odchýlkam od predpísaného chemického zloženia a podstatnému zhoršeniu mechanických vlastností materiálu odliatkov. U najčastejšie používaného materiálu odliatkov na báze Al, u silumínov, osobitne negatívne vplyva na ich mechanické vlastnosti prítomnosť železa. Pri obsahu Fe vyššom ako 0,7% sa v štruktúre silumínov tvoria krehké a tvrdé dvoj- a trojzložkové fázy obsahujúce Fe, z ktorých najvýraznejšie negatívne vplyva fáza Al_3FeSi tvoriaca sa v súlade s binárnym diagramom Al-Si s obsahom 0,7% Fe, ktorý je znázornený na obr. 1 [3]. Fáza $FeSiAl_3$ má tvar dlhých masívnych ihlíc, ktoré výrazne znižujú pevnosť a ťažnosť, a zhoršujú obrábiteľnosť materiálu. Ich konfigurácia do priaznivejších polyedrických útvarov sa v praxi obvykle upravuje legovaním transcendentnými kovmi (Mn, Cr, Mo, Nb, Co). Najčastejšie sa využíva Mn, ktorý je obvyklou charakteristickou zložkou silumínov. Množstvo Mn musí mierne prevyšovať obsah Fe a spoločne tvoria fázu $(MnFe)_3Si_2Al_{15}$, ktorá pri sumárneho obsahu $Mn + Fe < 0,8\%$ má charakteristický tvar nepravidelných tyčínok tzv. „čínskeho písma“. Pri obsahu $Mn + Fe > 0,8\%$ táto fáza má tvar pravidelných hexagonálnych útvarov. Obe morfológie fázy $(MnFe)_3Si_2Al_{15}$ veľmi málo vplyvajú na plastické vlastnosti silumínov typu AlSi10, napriek tomu modifikačný účinok Mn a ďalších transcendentných kovov je nízky a pri vyšších obsahoch Fe než 0,7% by už bolo treba priviesť do zliatiny veľké množstvo legúr, ktoré by už viedlo ku zmene základných vlastností zliatiny. Okrem toho vysoký obsah transcendentných kovov by bol prekážkou pri ďalšom spracovaní vratných materiálov.

Modifikáciu tvaru nežiadúcej fázy je vo všeobecnosti možné riešiť buď fyzikálno-metalurgickým zásahom do kinetiky jej tvorby a rastu, alebo prísadou prvkov, ktoré budú do tejto fázy prednostne vstupovať a vyvolajú zmenu jej tvaru na menej nepriaznivý. Vhodné podmienky ponúkajú špecifické vlastnosti Al bázy, ako veľmi nízka rozpustnosť mnohých vhodných aktívnych prvkov v tuhej ako aj v tekutej fáze, a tvorba chemických zlúčenín, ktoré obvykle predstavujú pravú stranu binárnych diagramov. Práce boli preto zamerané na výber prvku, ktorý by v stopových množstvách vyvolal zmenu tvaru železo obsahujúcich fáz a pritom nemal negatívny vplyv na základnú zliatinu.



Obr. 1 Fázový diagram Al-Fe-Si pri 0,7% Fe: α - Fe_2SiAl_8 , β - $FeSiAl_5$; δ - $FeSi_2Al_4$

Výsledky experimentov ukázali, že prítomnosť už veľmi malých množstiev prvkov 6. skupiny, sýry, selénu alebo telúru, spôsobuje kryštalizáciu fázy $FeSiAl_3$ do kratších ihlicovitých alebo až polyedrických útvarov [5]. Mimoriadne priaznivý modifikačný efekt sa dosiahol pri obsahu 0,03% S. Výsledky experimentov ukázali, že prítomnosť 0,1% S alebo 0,2% Te už úplne potlačí tvorbu ihlicovitých útvarov a spôsobuje kryštalizáciu fázy $FeSiAl_3$ do polyedrických útvarov.

V práci [5] bol opísaný postup založený na modifikácii sírou a doplnkovo sodíkom, ktorý viedol ku ďalšiemu výraznému zlepšeniu mechanických vlastností šrotového silumínu typu AK9 a to aj v priemyselných podmienkach. Najväčším problémom pri modifikovaní sírou bolo vnesenie síry do taveniny. V praxi sa ukázalo, že technicky najvhodnejším postupom je elektrolytické vylučovanie síry do tekutého silumínu, čo si však vyžaduje samostatné technologické zariadenie, ktoré by pracovalo kontinuálne alebo so spracovaním v dávkach, ako je to v súčasnosti obvyklé v priemyselných podmienkach. Telúr je ekologicky, ale aj aplikačne výhodnejší pre svoje fyzikálne vlastnosti (hustota $6,24 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, teplota tavenia 723 K a bod varu 1262 K, kým síra má hustotu $2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ a bod varu 717 K).

Literárne pramene poskytli informácie o širokom spektre možností úpravy vlastností železom kontaminovaného silumínu. Autori príspevku zvolili zo známeho okruhu možností overovanie vplyvu metalurgického spracovania modelovej zliatiny Al-Si-Fe soľou Schäffer AB6, sodíkom, telúrom a kombinovaným spracovaním soľou, telúrom a sodíkom.

3 EXPERIMENTÁLNE PRÁCE

Ku experimentálnym prácam bol použitý priemyselný silumín STN 42 4330 so zložením podľa atestu výrobcu (v hm. %) Si 12.89, Cu 0.03, Mn 0.18, Zn 0.0009, Fe 0.3, Ti 0.12, Mg 0.04. Tento materiál bol vybraný z viac dodávok, kde hlavnou požiadavkou bolo, aby obsah prvkov ako Mg, Cu, Zn, Ti bol hlboko pod hranicou, kedy sa dokázu podieľať na substitučnom alebo precipitačnom spevnení maticného Al. Z dodaného silumínu s obsahom železa podľa atestu výrobcu 0,3 hm.% sa pripravila zliatina s obsahom železa 1,75 hm.% vsadením predzliatiny EN 575 - AlFe10 so zložením (v hm.%) 0.22 Si, 10.71 Fe, 0.03 Cu, 0.06 Mn, 0.008 Mg, 0.03 Zn, 0.06 Ti.

Obsahová náplň experimentálnych prác bola postavená tak, aby poskytla prvý obraz o možnostiach spracovania základného systému AlSi13Fe1.75 rafinačnou soľou Schäffer AB6, odstupňovaným obsahom sodíka a telúru, ďalej ich kombináciou, a to modifikovaním taveniny spracovanej 0.05 hm.% Na súčasne s odstupňovaným obsahom Te 0.05 – 0.075 – 0.1 hm.%. Tavby sa uskutočnili v dávkach po cca 1 kg v elektrickej odporovej peci LK 312.0 nastavenej na teplotu 850°C. Dĺžka trvania tavby 45 minút bola daná dobou rozpúšťania predzliatiny AlFe10. Z taveniny bez akéhokoľvek metalurgického spracovania iba s odstátím 6 minút po vybratí z pece sa odliala forma s etalónovými telieska (tavba E). V ďalších experimentoch bola tavenina po vybratí z pece spracovaná rafinačnou soľou Schäffer AB6 v množstve 0.1 hm.%, čo zodpovedalo približne 1 g, po minúte pôsobenia soli sa očistila hladina a následne bol materiál spracovaný:

- tavba ES – tavenina spracovaná iba soľou a odstátím po dobu 6 minút,
- tavby s odstupňovaným obsahom Na 0.02% (N2) – 0.035% (N3) – 0.05% (N5),
- tavby s odstupňovaným obsahom Te 0.05% (T5) – 0.075% (T7) – 0.1% (T10),
- tavby s 0.05 hm.% Na a obsahom Te 0.05% (NT5) – 0.075% (NT7) – 0.1% (NT10).

Po očistení hladiny taveniny v tégliku sa vo všetkých prípadoch pristúpilo ku odlievaniu pri teplote 640°C. Celkove sa pripravilo teda 11 taviieb po cca 1 kg, z ktorých sa odlialo celkove 11 foriem, v ktorých bolo spolu 88 skúšobných teliesok s priemerom drieku \varnothing 10 mm, z ktorých vždy jedna štvorica z každej tavby bola podrobená tepelnému spracovaniu.

Hlavným kritériom hodnotenia boli porovnávanie vlastností materiálu s rôznym spôsobom metalurgického spracovania s vlastnosťami etalónového materiálu odliateho bez akéhokoľvek spracovania soľou alebo modifikačnou prísadou, ale iba s rafináciou odstátím po dobu 6 minút.

Ťažisko prác spočívalo vo vyhodnocovaní mechanických vlastností teliesok pri skúške ťahom a orientačnej metalografickej analýze materiálu. Skúškam mechanických vlastností sa podrobili experimentálne materiály v stave po odliatí a v stave po tepelnom spracovaní. Cieľom tepelného spracovania bolo overenie dôsledkov rozpúšťacieho žihania hlavne na fázu Al_3FeSi vzhľadom na to, že vplyv na základné fázy daného silumínu sa neočakával. Tu treba pripomenúť, že všetok experimentálny materiál bol bez prítomnosti prvkov schopných vyvolať citelné substitučné alebo precipitačné spevnenie matrice. Telieska určené ku skúškam v stave po tepelnom spracovaní sa ihneď po odliatí podrobili rozpúšťaciemu žihaniu pri teplote $530 \pm 5^\circ\text{C}$ s výdržou 3 hodiny s rýchlym ochladením vo vodnom kúpeli s teplotou $20 \pm 5^\circ\text{C}$, a umelému starnutiu pri teplote $180 \pm 5^\circ\text{C}$ s výdržou 9 hodín s voľným chladnutím na vzduchu. Skúška ťahom sa robila na univerzálnom

trhacom stroji EU 40. Zistené stredné hodnoty R_m a A5 pre materiál teliesok v stave po odliatí a v stave po tepelnom spracovaní sú uvedené v Tabuľke 1.

Na metalografické skúšky sa použili vzorky odobrané z upínacích častí teliesok pre skúšku ťahom z referenčného materiálu a teliesok z materiálu rôzne metalurgicky spracovaného, u ktorých sa zistili najvýznamnejšie hodnoty mechanických vlastností. Pre túto etapu prác sa zvolilo sledovanie štruktúry materiálu na vzorkách, ktoré boli pripravené mokrým mechanickým leštením na brúsnych papieroch s dokončovacím leštením suspenziou Al_2O_3 . Takto pripravené vzorky sa podrobili metalografickým skúškam na svetelnom mikroskope NEOPHOT 30⁺ IMPOR pri zväčšení 110x. Mikroštruktúra vybraných materiálov vzoriek je dokumentovaná na obr. 2.

Tab. 1: Spôsob spracovania a stredné hodnoty mechanických vlastností materiálu AlSi13Fe1.75

	Tavba										
	E	ES	N2	N3	N5	T5	T7	T10	NT5	NT7	NT10
R_m (MPa)	96	113	127	129	156	124	108	139	102	123	149
A5 (%)	1,6	0,8	0,6	2	2,6	1,7	1	1,1	1,1	1	1,9
R_{mTS} (MPa)	110	111	128	132	141	127	117	141	105	114	154
A5_{TS} (%)	1,5	0,4	1,4	2,1	2,4	1	1,5	1,1	1,8	2,3	1,9
Na (hm.%)	—	—	0,02	0,035	0,05	—	—	—	0,05	0,05	0,05
Te (hm.%)	—	—	—	—	—	0,05	0,075	0,1	0,05	0,075	0,1

ES - etalón spracovaný 0,1 hm.% rafinačnej soli Schäffer AB6; R_{mTS}, A5_{TS} – tepelne spracované

4 DISKUSIA VÝSLEDKOV

Mikroštruktúra vybraných materiálov vzoriek dokumentovaná na obr. 2 bola v uspokojivej zhode s výsledkami mechanických skúšok. Mikroštruktúra porovnávacieho materiálu odliateho v stave po roztavení a odstátí bez doplnkového metalurgického spracovania uvedená na obr. 2a je charakteristická pre mierne podeutektický silumín, dendritická s pomerne hrubými nepravidelnými tyčinkovitými až ihlicovitými útvarmi eutektického Si a masívnymi ihlicami až doskami fázy Al_5FeSi , ktoré prechádzajú naprieč štruktúrnymi zložkami viac dendritov. Modifikovanie sodíkom viedlo ku tvorbe pre spracovanie sodíkom typického eutektika s veľmi jemnými útvarmi kremíka, a čo je veľmi významné, výrazne sa zmenila morfológia β -fázy Al_5FeSi z hrubých útvarov na jemné a podstatne kratšie, ako to vidieť na obr. 2c. Takýto charakter mikroštruktúry je v súlade s veľmi dobrými mechanickými vlastnosťami materiálu z tavby N5.

Spracovanie telúrom (tavba T10) vyvolalo priaznivú zmenu morfológie β -fázy Al_5FeSi z hrubých ihlíc na podstatne kratšie a tenšie ako to dokumentuje obr. 2b, ale súčasne možno pozorovať aj negatívnu zmenu, a to zhrubnutie útvarov eutektického Si. Obe štruktúrne zložky eutektický Si a β -fáza Al_5FeSi majú veľmi podobnú morfológiu a odlišiť ich možno farebným zviditeľnením pomocou vhodného leptadla. Obe zmeny, zjemnenie β -fázy Al_5FeSi a zhrubnutie eutektického kremíka možno posudzovať ako protichodne vplyvajúce na mechanické vlastnosti. U silumínu súčasne spracovaného sodíkom a telúrom (tavba NT10) zrejme má dominantný vplyv telúr, lebo jeho štruktúra uvedená na obr. 2d je morfologicky podstatne bližšia štruktúre silumínu spracovaného iba telúrom (T10) na obr. 2b. Mikroštruktúra materiálu spracovaného kombináciou Na + Te (NT10) na obr. 2d sa subjektívne javí hrubšia než mikroštruktúra materiálu spracovaného iba samotným Te (T10) na obr. 2b.

Z hodnôt mechanických vlastností uvedených v Tabuľke 1 je vidieť, že v súlade s očakávaním každý z overovaných spôsobov metalurgického spracovania viedol ku zlepšeniu aspoň jednej z dvoch sledovaných vlastností R_m a A5. Spracovanie taveniny soľou Schäffer AB6 prinieslo výrazný čistiaci účinok, keď po vsadení asi 1 g soli sa do 1 minúty pôsobenia z hladiny odstránilo 11 až 13 g sterov, ale bez pozitívnych zmien mechanických vlastností. Malé stúpnutie pevnosti o cca 17% bolo sprevádzané poklesom ťažnosti na polovicu a tepelné spracovanie prinieslo tiež negatívne výsledky. Modifikačné spracovanie sodíkom sa prejavilo pozitívne, so stúpaním množstva vsadeného sodíka sa zvyšovali hodnoty R_m a A5, pričom najvyššie hodnoty R_m 156 MPa a A5 2,6% sa dosiahli v liatom stave po aplikovaní 0,05 hm.% sodíka. Spracovanie telúrom sa prejavilo stúpnutím pevnosti,

ale ťažnosť vyššiu než referenčný materiál vykázal iba silumín spracovaný prídavkom 0,05 hm.% telúru. Súčasné spracovanie prísadou 0,05 hm.% sodíka a odstupňovaným obsahom telúru ukázalo, že oba spôsoby spracovania sa neprejavili aditívne, ale synergicky, keď prísady 0,05 a 0,075 hm.% telúru do taveniny súčasne spracovanej 0,05 hm.% sodíka viedli ku zreteľnému zhoršeniu mechanických vlastností v porovnaní so silumínom, ktorý bol spracovaný iba 0,05 hm.% Na z tavby N4. Až po pridaní 0,1 hm.% telúru do taveniny spracovanej 0,05 hm.% Na sa mechanické vlastnosti iba priblížili ku hodnotám, ktoré sa dosiahli u zliatiny modifikačne spracovanej 0,05 hm.% Na. Tepelné spracovanie silumínu spracovaného odstupňovaným obsahom sodíka a kombináciou sodíka s telúrom v porovnaní s rovnakým, ale v liatom stave, nevyvolalo výraznejšie zmeny mechanických vlastností, čo dovoľuje vysloviť predpoklad, že tepelné spracovanie u daného materiálu veľmi málo ovplyvňuje morfológiu fázy Al_3FeSi a jej správanie sa v matici.



a) etalón (E)



b) sol + 0.1% Te (T10)



c) sol + 0.05% Na (N5)



d) sol + 0.1% Te + 0.05% Na (NT10)

Obr. 2 Štruktúra materiálu Al-Si s obsahom 1,75 hm.% Fe rôzne metalurgicky spracovaného

Výsledky metalografických skúšok uvedené na obr. 2 naznačujú, že oba aktívne prvky sodík i telúr sú schopné vyvolať fragmentáciu masívnych útvarov β -fázy Al_3FeSi do väčšieho množstva podstatne menších útvarov, od ktorých sa dá očakávať menej negatívny vplyv na pevnostné a elastické vlastnosti základných fáz silumínu. Treba však konštatovať, že prítomnosť telúru okrem pozitívneho vplyvu na β -fázu Al_3FeSi negatívne vplyva na morfológiu eutektického Si.

4 ZÁVER

Cieľom prezentovaných prác bolo overenie možnosti zlepšenia mechanických vlastností blízko eutektického silumínu kontaminovaného prítomnosťou 1.75 hm.% Fe. V doterajších prácach autori zistili, že pri spracovaní reálnych materiálov druhého tavenia kontaminovaných železom ich vlastnosti určujú okrem degradačného vplyvu β -fázy Al_3FeSi v nemalej miere aj vlastnosti základných zložiek systému Al-Si a sprievodné prvky ako Mg, Cu, Zn a pod., ktoré sú schopné vyvolať substitučné alebo precipitačné spevnenie matrice Al. Je dôležité pripomenúť, že experimentálny materiál neobsahoval prvky schopné vyvolať substitučné a precipitačné spevnenie matrice a prezentované výsledky preto dokumentujú možnosti modifikačného ovplyvnenia fázy Al_3FeSi s minimálnym ovplyvnením vlastností základného systému Al-Si.

Výsledky potvrdili známu skutočnosť, že recyklovanie šrotového silumínu so zvýšeným obsahom Fe je mimoriadne technologicky náročné a súčasne poukazujú na viacero možných spôsobov získania plnohodnotného alebo aspoň reálne použiteľného materiálu. Dokumentujú možnosť spracovania resp. úpravy vlastností systému Al-Si s 1.75% Fe zásahom do morfológie β -fázy Al_3FeSi alebo jej správania sa v matrici prísadami Na a Te. Metalografické skúšky preukázali dobrú zhodu štruktúrnej charakteristiky so zistenými mechanickými vlastnosťami ako aj s pôvodnými očakávaniami vplyvu rafinačnej soli, aplikácie telúru a modifikovania sodíkom. Treba zvlášť priaznivo oceniť skutočnosť, že najlepšie mechanické vlastnosti experimentálneho modelového materiálu v liatom stave sa dosiahli po spracovaní rafinačnou soľou a modifikovaní sodíkom.

5 LITERATÚRA

- [1] MURGAŠ, M.: Návrh metodiky rafinovania AlSi zliatin. Správa z medzinárodnej výskumnej úlohy SVŠT-BPI Minsk. Bratislava: Sjf SVŠT, 1985.
- [2] VOZÁR, P.: Návrh koncepcie kontinuálne pracujúceho rafinačného zariadenia. In Zborník vedeckých prác MTF STU Trnava. Trnava: MTF STU, 1993, s.71-77.
- [3] MONDOLFO, L.F.: Aluminium Alloys: Structure and Properties. London-Boston: Butter Worths, 1976.
- [4] MICHNA, Š. et al.: Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, s.r.o., 2005.
- [5] CHUDOKORMOV, D.N. et al.: Slévárství, 1988, roč. 36, č. 6.

Príspevok vznikol vďaka finančnej podpore MŠ SR a VEGA SR v projekte č. 1/2114/05.